

## ○全体概要

### 1. 実証対象技術の概要

#### 1.1 実証技術の原理

本実証技術は、嫌気性の底質にキレートマリンを設置し、鉄イオンとケイ素を溶出させることで、硫化水素の発生抑制や底質改善、水質改善を期待している。実証対象技術の原理を以下に示す（図 1-1）。

##### <底質改善>

- ① 嫌気性の底質にキレートマリンを設置することで、鉄イオンとケイ素が溶出される。
- ② 鉄イオンは、嫌気性の底質で硫化水素イオンと反応し硫化鉄となり、硫化水素の発生を抑制する。 $\text{HS}^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$
- ③ 硫化水素の発生を抑制することで、底生生物の生息しやすい環境が形成され、生物量や生物の多様性が向上する。
- ④ また、溶出したケイ素や鉄イオンは、付着珪藻に取り込まれることで付着珪藻を増加させる。付着珪藻を捕食する底生生物や、巻き上がった付着珪藻を捕食する二枚貝などの成長促進が期待される。

##### <水質改善>

- ① 底質から溶出した鉄イオンやケイ素は、水中の珪藻類に取り込まれることで、珪藻類が増加する。
- ② 増加した珪藻類が水中の無機態窒素やリンを取り込むことで、水中の無機態窒素やリンの減少につながる。

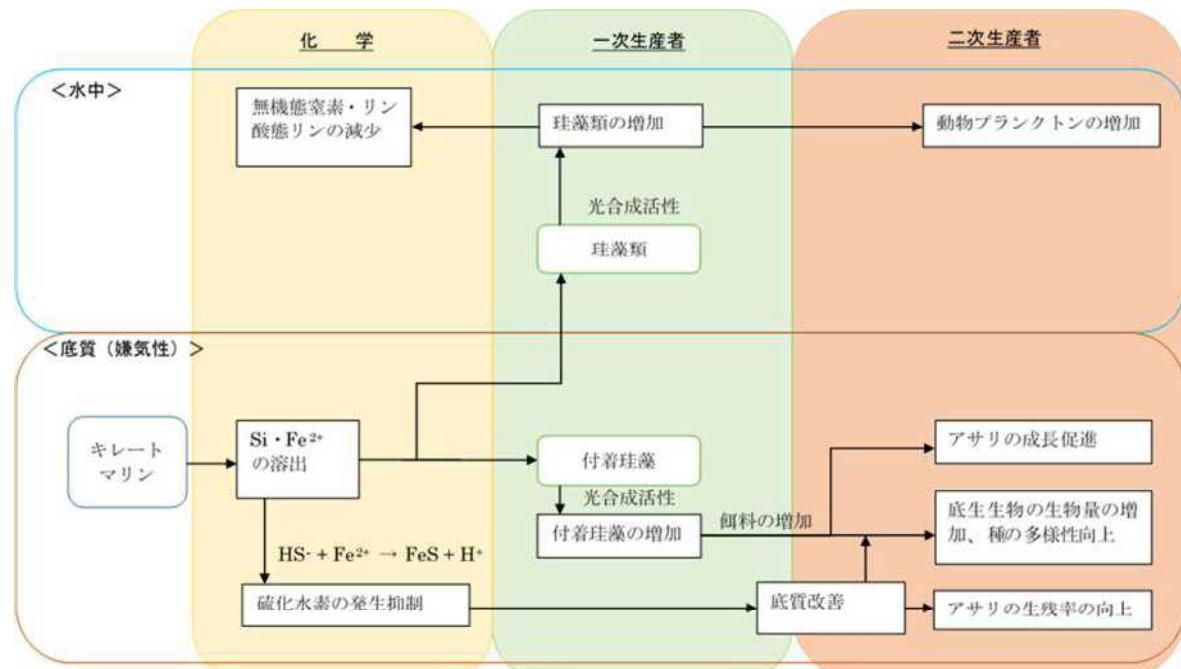


図 1-1 実証対象技術の原理

## 2. 既存の試験結果の引用

詳細は、「〇本編 3.2.2 既存の試験結果の引用」の内容を参照。

### 2.1 試験実施者

財団法人 広島県環境保健協会

### 2.2 試験内容

広島市南区を流れる猿猴川の護岸にキレートマリンを設置することで、底質、間隙水及び底生生物に与える影響について調査を実施した。

### 2.3 試験結果

#### 1) 硫化水素の発生抑制について

底質の経年変化を図 2-1 に示す。

平成 23 年度の対照区では、ORP が-339mV、pH が 7.1 であり、硫化水素が発生しやすい環境が形成されている。しかし、平成 23 年度の実験区は、ORP が-216mV、pH が 6.9 であり、硫化水素が発生する環境条件に至っていないと想定された。

のことから、キレートマリンによる硫化水素発生抑制の可能性が示唆された。

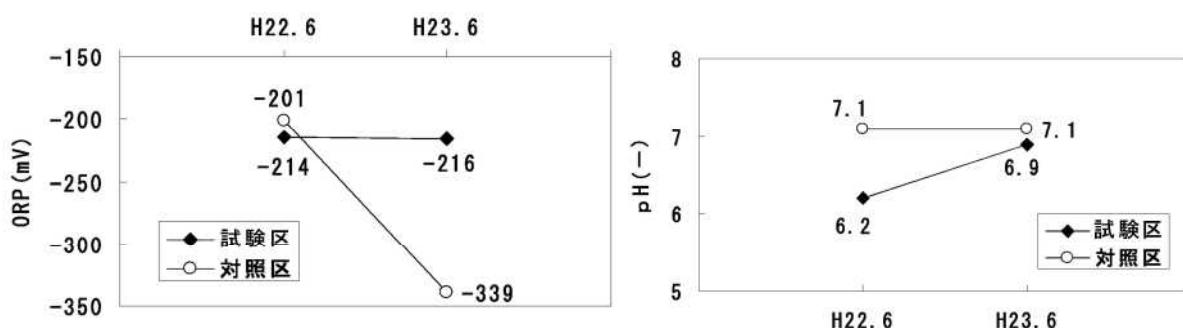


図 2-1 底質の経年変化

#### 2) 底生生物について

試験区では 18 種 345 個体、対照区では 13 種 113 個体の生物が確認され、種類数、個体数とも試験区が対照区よりも多い結果を示した。

## 2.4 実証試験に用いた材料

本実証試験に用いたキレートマリンの概要を図 2-2 に示す。

### <キレートマリンL型>

商品名	キレートマリン L		
商品分類	キレート鉄発生材（底質、水質改善材）		
			外形寸法容量
			重量：4kg/1 個
			直径：175mm
			高さ：115mm
			風袋：3 個/束
			商品コード：
			0784026
用途・特徴	効果：キレート鉄の溶出 水質底質の改善 成分：竹炭、鉄粉、高炭素セラミック、キレート材 使用量： （海、川の場合）1 個/1 m <sup>3</sup> （池の場合）1 個/4 m <sup>3</sup> （水槽の場合）1 個/1 m <sup>3</sup> (1t)		
容量	入数	重量	サイズ
	3 個入	約 16kg	縦 350mm × 横 380mm × 厚み 120mm

### <キレートマリンK型>

商品名	キレートマリン K2		
商品分類	キレート鉄発生材（底質、水質改善材）		
			
パッケージ		中身	
			外形寸法容量
			たて：500mm
			よこ：400mm
			厚み：100mm (中身)
			約 10~20mm
			容量：(約 10kg)
			商品コード：
			K2 ; 0784044
用途・特徴	効果：キレート鉄の溶出 水質底質の改善 成分：竹炭、鉄粉、高炭素セラミック、キレート材		
容量	入数	重量	サイズ
	単品	約 10kg	縦 500mm × 横 400mm × 厚み 100mm

図 2-2 実証試験に用いたキレートマリン

### 3. 実証試験の概要

実証試験の実施概要を以下に示す。試験方法の詳細は、「〇本編 5. 実証試験の内容」を参照。

#### 3.1 実証試験実施場所の概要

実証試験の実施場所：広島県尾道市浦崎町戸崎干潟（松永湾内）

海域の特徴	
主な利用状況	松永湾は、福山市の西部と尾道市の東部に囲まれた北方にくぼんだ入り海である。この湾は東から福山市の沼隈半島及びこの半島西部か、さらに西に突き出した小半島によって囲まれ、ほぼ全域が陸地によって囲まれる。海水の出入りは、狭い戸崎瀬戸と尾道水道の2箇所を通じて行われる。現在、干潟は本郷川と藤井川の合流地点付近を中心に、204ha が残されている。広島県内では最大の干潟である。松永港区の航路整備の浚渫土砂を利用した人工干潟 海老地区、瀬地区、百島地区）がある。また、尾道の漁獲は、たちうお、たい類、たこ類、ひらめ・かれい類、貝類などが主となっている。
実証試験実施場所の規模	松永湾は、面積 12km <sup>2</sup> 、干潟面積 4.3 km <sup>2</sup> 、藻場面積 0.2 km <sup>2</sup> 、自然海岸の延長 1.7km（自然海岸の占める割合 4.0%）で周囲を陸に囲まれた閉鎖性海域である。実証試験は、戸崎干潟での実施を予定しており、試験区域の規模は約 300m <sup>2</sup> (10m × 10m を 3 収集) を想定している。
水質の状況	試験区域周辺の平成 27 年度の水質は、pH が 8.0~8.2、DO が 6.9~10mg/L、塗素が 0.07~0.21mg/L、リンが 0.015~0.036mg/L となっている。鉄イオンは、定量下限値 (0.1mg/L) 以下となっている。また、水産庁の調査結果では、当該海域において渦鞭毛藻（Karenia mikimotoi）の赤潮が年間数回発生している。 出典）広島県の公用水域水質測定期結果
底質の状況	備後灘の含泥率、強熱減量、COD、T-P、T-N は、東部海域から西部海域に向かって低くなる傾向がみられる。 試験区周辺の底質はシルト質で、含泥率が 13.0%、中央粒径 0.24mm、強熱減量が 3.8%、T-H が 0.28mg/g、T-P が 0.15mg/g となっている。 出典）広島県 HP (2011 年更新)
生物生息環境	試験区域周辺の松永溝、海老地区、瀬地区、百島地区では、アサリが多く確認されている。当該海域にはキセラハゼ、トビハゼ、タビラクチ（重田ら、未発表）が生息している。 出典）環境省 HP
課題	○水質・底質・生物生息環境の点から、どのような改善が必要とされているか。 ○当該海域は、渦鞭毛藻類を中心とした赤潮の発生が年に複数回発生しており、生物生産性の確保の観点から改善が必要である。さらに、当該海域では鉄イオンの不足も指摘されている。 ○改善計画等、どのような検討が進められているか。
実証試験環境	○実証対象機器等の搬入は確保できるか 可能（陸路による） ○電気は利用可能 不可 ○実証試験の搬入要因となるような特性はないか 無し（自然現象を除く） ○試料採取は可能か 可能 ○実証試験の時期 7月～10月
有識者の見解	実証試験を行う上での留意すべき点 ・本技術が対象とするプランクトンの種類、増殖の原理等の前提条件を明確にする必要がある。また、渦鞭毛藻類の増加等、環境への悪影響が生じていないか、長期的なデータに基づく確認が必要である。 ・海水の流動があるため、水質の比較・評価は難しいが、底質では評価が可能であると考えられる。現実的な実証項目に絞る必要がある。 ・本技術の効果として挙げられている鉄分の溶出について、事前に試験海域の鉄分を測定した方が良い。

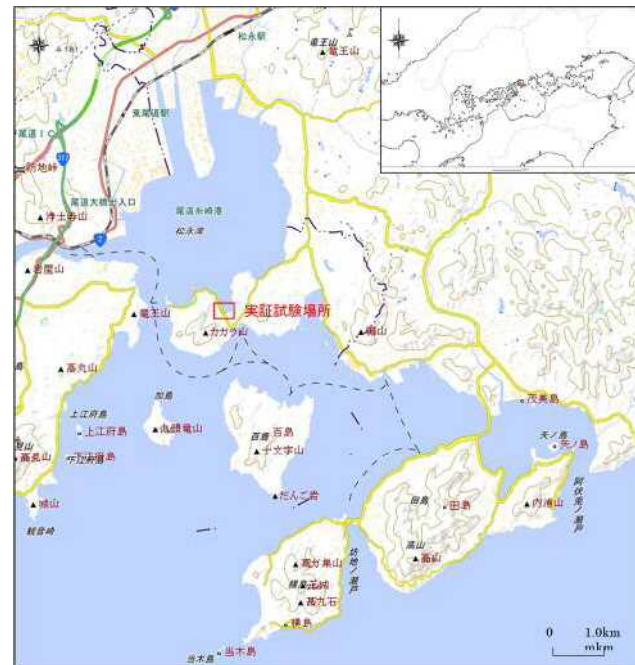


図 3-1 実証試験場所（広島県尾道市 松永湾）

#### 3.2 実証試験区の配置状況

試験概要を図 3-2、試験区域の概要を図 3-3 に示す。

実験場所として同程度の地盤高に、10m × 10m の試験区域を 3 区域（試験区①：キレートマリン L 型 × 100 個、試験区②：キレートマリン K 型 × 20kg、対照区）設置して、試験を行った。

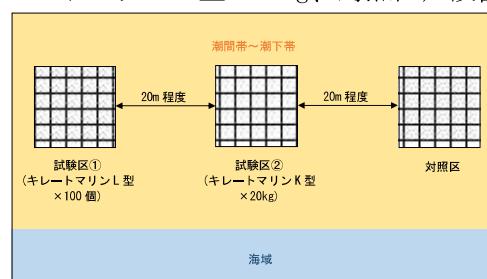


図 3-2 試験概要

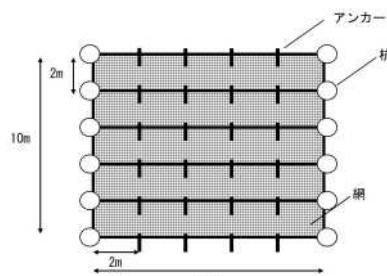


図 3-3 試験区域の概要

### 3.3 実証試験区の底質

各試験区において、キレートマリン設置前に底質の分析を行った。表 3-1、表 3-2 に結果を示す。

表 3-1 各試験区におけるキレートマリン設置前の底質分析結果

試験区①(キレートI型)

7月	表層			5cm			10cm			15cm		
	泥温(°C)	pH	ORP(mV)									
N1	28.7	7.26	63	28.2	7.16	14	27.9	7.45	-17	27.5	7.49	-26
N2	28.4	7.40	49	28.0	7.35	-15	27.2	7.42	-18	27.1	7.45	-19
N3	28.4	7.71	81	28.0	7.30	-6	27.8	7.52	10	27.4	7.48	83
平均値	28.5	7.46	64	28.1	7.27	-2	27.6	7.46	-8	27.3	7.47	13
標準偏差	0.1	0.19	13	0.1	0.08	12	0.3	0.04	13	0.2	0.02	50

試験区②(キレートK型)

7月	表層			5cm			10cm			15cm		
	泥温(°C)	pH	ORP(mV)									
N1	27.9	7.55	41	28.0	7.30	-2	27.6	7.58	-4	27.6	7.54	-26
N2	27.9	7.69	51	27.8	7.31	-3	27.8	7.48	9	27.7	7.46	0
N3	27.8	7.63	57	27.8	7.38	-9	27.5	7.56	-12	27.1	7.52	-82
平均値	27.9	7.62	50	27.9	7.33	-5	27.6	7.54	-2	27.5	7.51	-36
標準偏差	0.0	0.06	7	0.1	0.04	3	0.1	0.04	9	0.3	0.03	34

対照区

7月	表層			5cm			10cm			15cm		
	泥温(°C)	pH	ORP(mV)									
N1	27.9	7.55	41	28.0	7.30	-2	27.6	7.58	-4	27.6	7.54	-26
N2	27.9	7.69	51	27.8	7.31	-3	27.8	7.48	9	27.7	7.46	0
N3	27.8	7.63	57	27.8	7.38	-9	27.5	7.56	-12	27.1	7.52	-82
平均値	27.9	7.62	50	27.9	7.33	-5	27.6	7.54	-2	27.5	7.51	-36
標準偏差	0.0	0.06	7	0.1	0.04	3	0.1	0.04	9	0.3	0.03	34

表 3-2 各試験区におけるキレートマリン設置前の底質分析結果

	強熱減量(%)	AVS(mg/L)	強熱減量(%)	AVS(mg/L)	強熱減量(%)	AVS(mg/L)
N1	2.4	0.049	2.5	0.029	2.6	0.013
N2	-	0.062	-	0.044	-	0.020
N3	-	0.059	-	0.038	-	0.003
平均値	-	0.057	-	0.037	-	0.012
標準偏差	-	0.006	-	0.006	-	0.007

### 3.4 実証試験の実施工程

実証試験の実施工程を表 3-3 に示す。

表 3-3 実証試験の実施工程

実証試験(現地)	施工前		施工		施工1ヶ月後	施工3ヶ月後
	7/18	7/19	7/20	7/22	8/18	10/22
施工			●	●		
事前調査	●	●				
現地調査	●	●			●	●

メソコスム実験	設置時	設置1日後	設置2日後	設置8日後	設置14日後	設置19日後
	8/15	8/16	8/17	8/23	8/29	9/3
屋外	●	●	●	▲	▲	▲
備考				※水温、pH クロロフィルa	※水温、pH クロロフィルa	※水温、pH クロロフィルa

### 3.5 実証試験の調査項目と調査方法

#### ・水質調査

実証海域の状況を把握するため、水質調査を実施した。水温、塩分、DO、pH、クロロフィルaについて、多項目水質計（AAQ JFE アドバンテック株社製）を用いて測定した。

#### ・間隙水調査

日の丸方式（キレートマリン等）の基本原理である、鉄イオンやケイ素が溶出されるか確認を行った。また、鉄イオンの溶出により、底質中の硫化水素が抑制されているかを検証した。サンプリングにはシリンジを用いて、表層から深度10cm程度の試料を採取（各N=3）した。なお、10月調査では表層10cmの他に、表層5cmの試料も採取した。採取した試料は、現地で遠心分離を行い、硫化水素及び鉄イオンは検知管を用いて分析を行った。ケイ酸は、室内に持ち帰り室内分析を行った。

#### ・底質調査

キレートマリンを底泥に設置することで、硫化水素が固定されたかどうかを検証するため、底質調査を実施した。現地の底質及びキレートマリンの状況（色や性状など）を目視にて観察した。その後、底質の採取を行った。酸化還元電位はORP計、pHはpH計を用いて表層、5cm、10cm、15cmの鉛直測定を行った。AVSは表層から深度10cm程度の試料を採取し、検知管分析を行った。強熱減量は、表層から深度10cm程度の試料を採取し、分析機関に搬入し、室内にて分析を行った。クロロフィルaは、表層5mm程度の試料を対象にコドラート（方形枠5cm×5cm×5箇所 N=1）による定量採集を行い、室内にて分析を行った。なお10月調査では、クロロフィルaはN=3で試料を採取した。

#### ・底生生物調査

キレートマリンを還元状態の底泥に設置することで、硫化水素が固定され、底生生物の生残率が向上するかを把握するため、底生生物調査を実施した。底生生物は、コドラート（方形枠25cm×25cm）による定量採集を行い、1mm目合のふるいを用いてふるい分けを行った。ふるいに残った試料をホルマリン固定（10%）し、室内にて同定を行った。

#### ・底生微細藻類調査

キレートマリンから溶出される鉄イオンやケイ素により、底生微細藻類が増加するか把握するため、底生微細藻類調査を実施した。底生微細藻類は、表層5mm程度の試料を対象にコドラート（方形枠5cm×5cm×5箇所 N=3）による定量採集を行い、ホルマリン固定（5%以下）した後、室内にて同定を行った。

#### ・アサリの成育試験

キレートマリンから溶出される鉄イオンやケイ素により、珪藻類が増加し、それを餌とするアサリの成育促進に繋がるかを検証するため、成育状況を把握した。試験は、育成籠（50cm×50cm×50cm）にアサリを50個体（詳細は、現地の生息密度の程度で調整）入れ、各試験区に3箇所設置した。殻長、殻高、殻幅、湿重量を測定し、アサリの生残率も併せて把握した。調査による底質の攪乱を抑制するため、8月調査では各試験区1つの育成籠のみを対象とした。10月調査では、殻長、殻高、殻幅に加えて、軟体部重量を測定し、肥満度を算出した。

#### ・メソコスム試験

日の丸方式（キレートマリン等）の基本原理である、鉄イオンやケイ素の溶出、珪藻類の成長の促進、水中の無機態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ ）や無機態リンの低減について検証した。透明な水槽を設置し、容器内のクロロフィル a、無機態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ ）、リン酸態リン、硫化水素、鉄イオンの観測を行った。なお、補足的に水温及び pH も併せて計測した。無機態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ ）、リン酸態リンについては、容器内の水を直接採取した。採取した試料は、暗冷保存した状態で室内にて分析を行った。水温、pH、クロロフィル a については、多項目水質計を用いて測定した。硫化水素及び鉄イオンについては、検知管で分析を行った。付着珪藻は、5cm×5cm コドラートを用いて定量採取を行った。

## 4. 実証試験結果

### 4.1 実証項目及び目標水準

本実証試験の実証項目と目標水準を表 4-1 に示す。

表 4-1 実証項目及び目標水準

実証項目	目標水準
① 硫化水素の発生抑制	対照区に比べ硫化水素濃度が試験区で低いこと 項目：硫化水素
② 付着珪藻の増加	対照区に比べ底生微細藻類、クロロフィル a が試験区で高いこと 項目：底生微細藻類、クロロフィル a
③ 底生生物の生物量の増加、種の多様性の向上	対照区に比べ底生生物の生物量、種の多様性が試験区で高いこと 項目：底生生物

### 4.2 硫化水素の発生抑制について

#### 4.2.1 間隙水への鉄イオンの溶出

間隙水中の鉄イオンの測定結果を図 4-1 に示す。

- ・鉄イオンは、施工前の 7 月に試験区①（キレート L 型）と試験区②（キレート K 型）で 5.0mg/L、対照区で  $4.7 \pm 0.6$ mg/L を示した。
- ・8 月では試験区①（キレート L 型）で 3.0mg/L、試験区②（キレート K 型）で  $3.0 \pm 0.8$ mg/L、対照区で  $0.7 \pm 0.5$ mg/L を示し、対照区と比較して、試験区①（キレート L 型）、試験区②（キレート K 型）が有意に高かった（ウィルコクソン順位和検定、 $p < 0.05$ 、 $n=3$ ）。
- ・10 月の表層 10cm で測定した鉄イオンは、各試験区とも検出されなかったが、表層 5cm では試験区①（キレート L 型）でのみ鉄イオンが検出され、 $0.7 \pm 0.5$ mg/L であった。
- ・以上のことから、キレートマリン L 型、K 型ともに鉄イオンが溶出されていると推察された。さらに、キレートマリン L 型では、継続性も見られた。

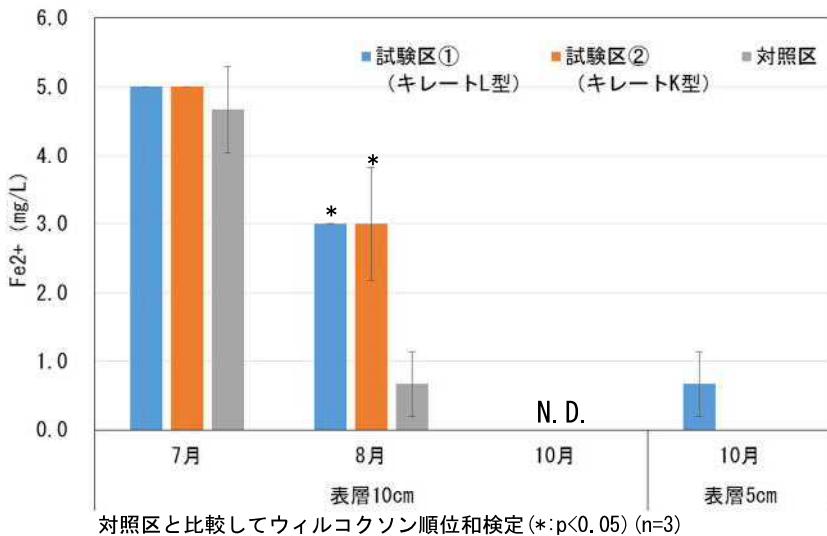


図 4-1 間隙水中の鉄イオン

#### 4.2.2 間隙水中の溶存硫化物、底質中の酸揮発性硫化物 (AVS)

間隙水中の溶存硫化物、底質中の AVS の測定結果を図 4-2 に示す。

- ・溶存硫化物は、試験期間中、各試験区とも検出されなかった。
- ・底質中の AVS は、キレートマリン設置時(7月)に既に有意な差が確認されたため、各試験区の 7月を基準とし、7月からの増減量で評価した。試験区①は、対照区に比べ高い傾向にあることが示唆された。試験区②は、増加する傾向は見られなかった。
- ・以上のことから、試験区①では、キレートマリンを設置した下の層で発生した硫化物イオンが、キレートマリンから溶出した鉄イオンと反応し硫化鉄となり、固定された結果キレートマリン周辺で底質中の AVS が高くなつたと考えられた。従つて、キレートマリンを設置することで、周囲で発生する硫化物イオンを底質に固定する効果が考えられた。

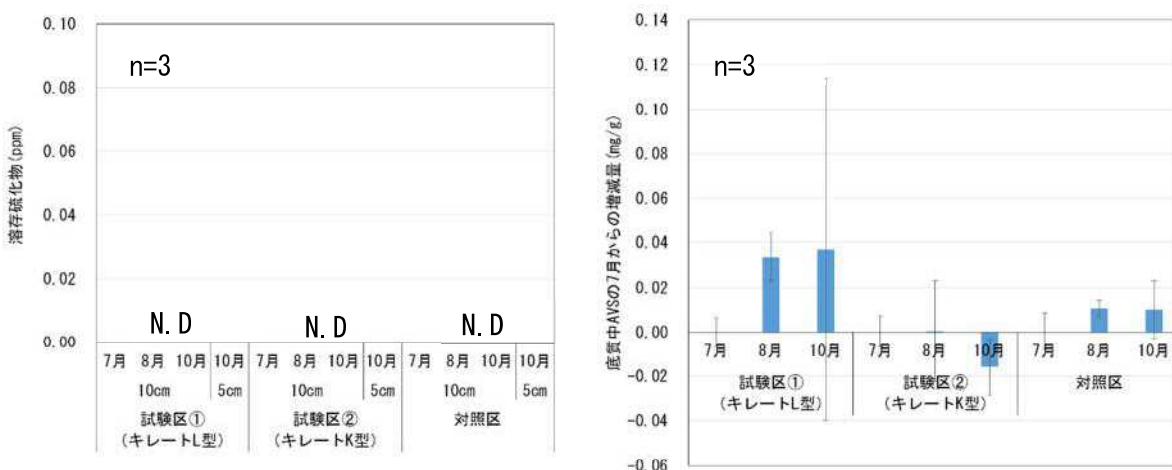


図 4-2 間隙水中の硫化物(左図)と底質中の AVS(右図)

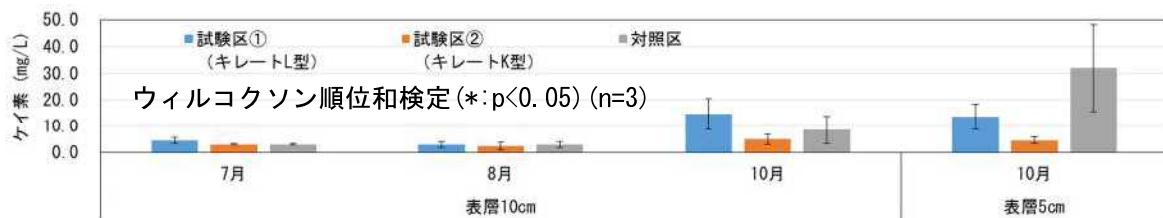
#### 4.2.3 硫化水素の発生抑制について

対照区において硫化水素の発生が見られなかつたため、硫化水素の発生抑制効果の評価までには至らなかつた。ただし、キレートマリンの原理である鉄イオンの溶出と硫化物の固定効果（試験区①のみ）を捉えることができた。

#### 4.3 付着藻類の増加について

間隙水中のケイ素、付着藻類および羽状目珪藻の結果を図 4-3 に示す。

- ・間隙水中のケイ素は、対照区と比べて、有意な差は確認されなかつた。
- ・付着珪藻の平均細胞数は、対照区と比べて試験区①、②ともに有意な差は確認されなかつた。  
ただし、試験区②は対照区と比べて高くなる傾向が見られた。
- ・羽状目珪藻の細胞数は、対照区と比べて試験区①、②ともに有意な差は確認されなかつた。  
ただし、試験区①、②ともに対照区と比べて高くなる傾向が見られた。
- ・環境変動や供給と消費の観点から、本試験ではケイ素の溶出効果までは現地で確認できなかつたが、付着珪藻の種組成の変化から、安定的にアサリの餌となる羽状目珪藻類が定着しやすい環境が形成されている可能性が考えられた。



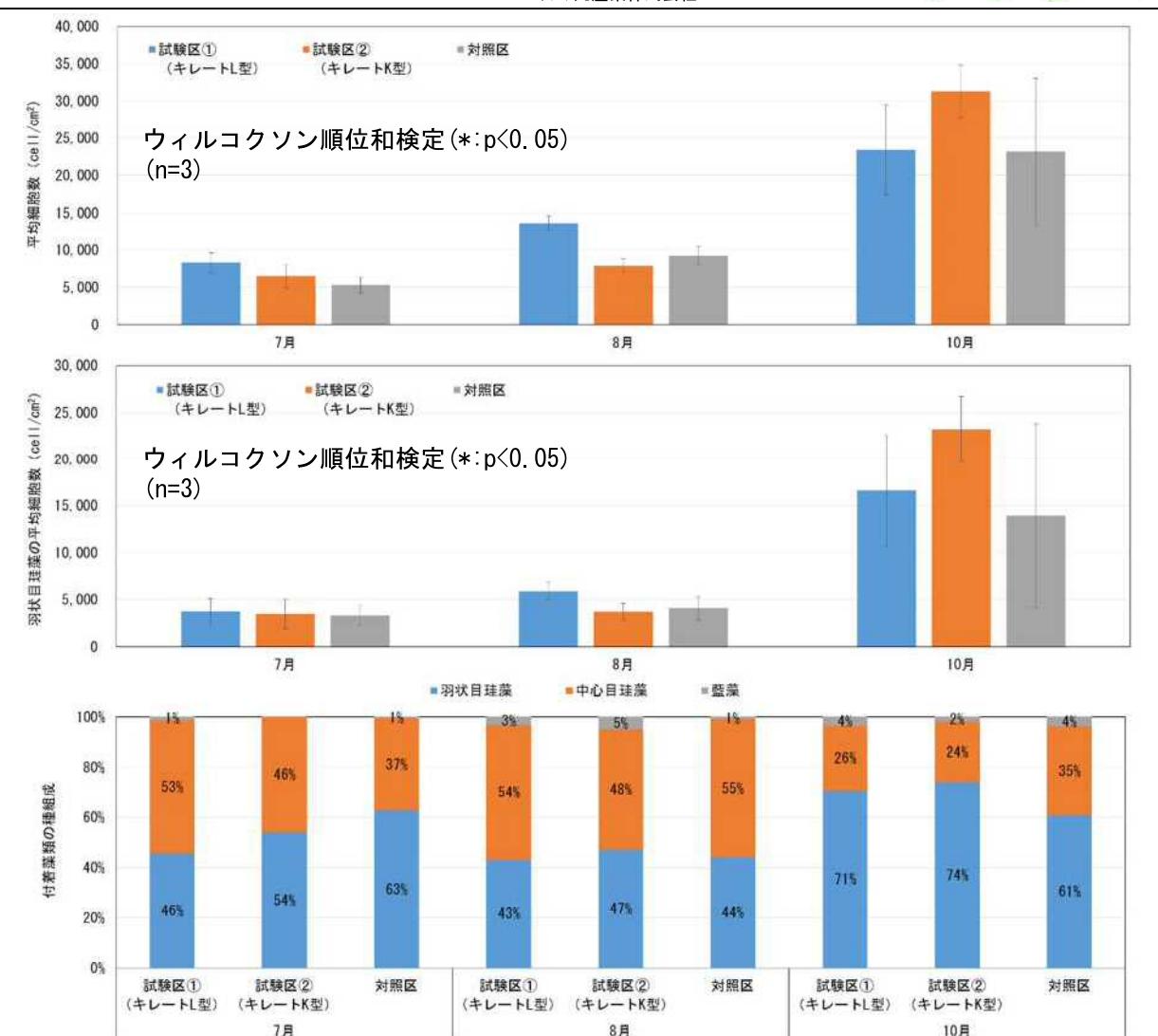


図 4-3 間隙水中のケイ素、付着藻類および羽状目珪藻の結果

#### 4.4 底生生物の生物量の増加、種の多様性の向上について

底生生物の個体数（対照区に対する試験区の割合）を表 4-2、図 4-4 に示す。

- 確認された底生生物の種構成は、季節変動が大きく、7月と10月では構成種が大幅に異なるため、対照区を基準（対照区を母数）として評価した。
- 対照区に対する試験区①の個体数の割合は、増減は見られなかったが、試験区②は7月より10月で高くなる傾向が見られた。
- 本実証試験では、対照区を基準とした試験区②で底生生物の生物量（個体数）の増加傾向が見られた。しかし、底生生物の多様度が対照区と差は確認されなかった。

表 4-2 底生生物の個体数（対照区に対する試験区の割合）

	個体数(個体/m³)			対照区に対する試験区の割合	
	試験区①	試験区②	対照区	試験区①/対照区	試験区②/対照区
7月	3,129	2,062	1,244	251.5%	165.8%
10月	2,169	2,418	853	254.3%	283.5%
変動率	69.3%	117.3%	68.6%	2.8%	117.7%

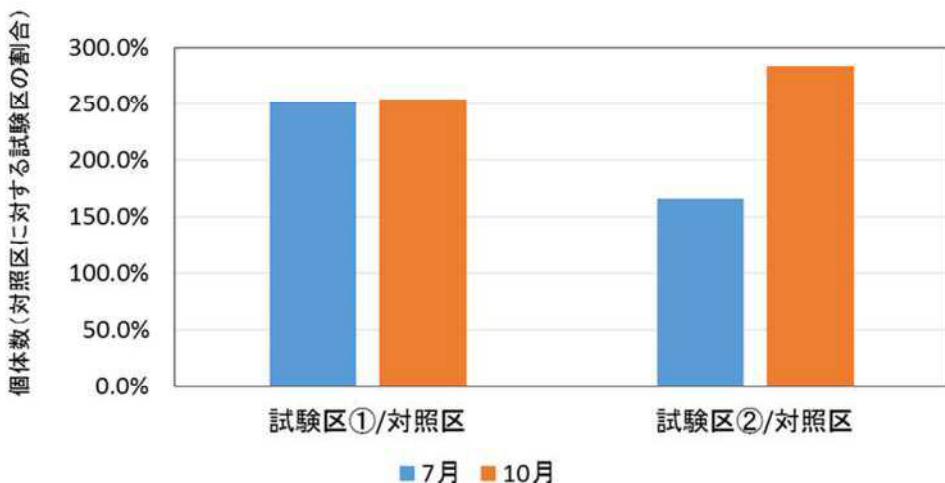


図 4-4 底生生物の個体数（対照区に対する試験区の割合）

#### 4.5 普及拡大に向けた課題

キレートマリンL型を設置した試験区①において、設置後1か月で局所的に硫化水素の発生が確認された。これは、キレートマリンL型を底質中に10cm埋め込んだことで、その周辺が一時的に還元状態となり、硫化水素が発生しやすくなつたためと考えられる。このことから、キレートマリンL型については運用面に課題が確認されたため、普及拡大に向けては現地の状況や、ニーズに併せた運用方法を適宜検討することが重要である。なお、本実証試験は、3か月間という短い期間での試験であったため、長期的に試験を行うことでキレートマリンの効果をより把握できるものと考えられる。

## 5. 参考情報

（※注意：以下に示された技術情報は、全て環境技術開発者が自らの責任において申請した内容であり、環境省及び実証機関は、内容に関して一切の責任を負いません。）

項目		実証申請者または開発者 記入欄	
製品名・型番		日の丸方式（キレートマリン等）	
製造（販売）企業名		日の丸産業株式会社	
連絡先	TEL/FAX	TEL : 082-281-4292 / FAX : 082-281-8621	
	Web アドレス	<a href="http://www.hinomarusangyo.com/">http://www.hinomarusangyo.com/</a>	
	E-mail	jhsmkyt@yahoo.co.jp	
設置・導入条件		富栄養化した海域（窒素・リンが豊富にあり貧酸素になる海域） ① この地域にキレートマリンを設置することで植物プランクトンの増加が見込まれる。 ② また、硫化水素を固定化する。 その結果、窒素・リンといった有機物等の低下、硫化水素の発生抑制に伴った魚貝類の死滅率が低下する。さらに、悪臭の軽減が見込まれる。 富栄養化になっているアサリの養殖場や悪臭が発生する地域での設置が有効。	
必要なメンテナンス		—	
耐候性と製品寿命等			
コスト概算 （条件：設置費用及び製品運搬料は含みません。）	イニシャルコスト（100m <sup>2</sup> 当たりを想定）		
	土木費		40,000 円/100m <sup>2</sup>
	資材費		20,000 円/100m <sup>2</sup>
	合計		60,000 円/100m <sup>2</sup>
	ランニングコスト		
			0 円
	合計		0 円